

## ⑫ 特 許 公 報 ( B 2 )

平3-57921

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成3年(1991)9月3日  
 C 08 F 2/44 MCQ 8215-4 J  
 // C 09 C 3/00 PBW 6904-4 J  
 G 03 G 9/08  
 H 01 F 1/00 T 6781-5 E  
 7144-2 H G 03 G 9/08  
 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 安定な流動性水性コロイド状分散液の製造法

審 判 平2-15790

⑯ 特 願 昭56-201037

⑰ 公 開 昭57-125203

⑱ 出 願 昭56(1981)12月15日

⑲ 昭57(1982)8月4日

優先権主張

⑳ 1980年12月15日㉑ 米国(U S)㉒ 216695

㉓ 発 明 者

ジェットカ・ソルク

アメリカ合衆国ミシガン州カウティ・オブ・ミドランド・シテイ・オブ・ミドランド・ダブリュー・ネルソン  
321

㉔ 出 願 人

ザ ダウ ケミカル  
カンパニーアメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミドランド アボ  
ット ロード ダウ センター 2030

㉕ 代 理 人

弁理士 川瀬 良治 外1名

審判の合議体

審判長 武井 英夫

審判官 野村 康秀

審判官 藤井 彰

㉖ 参考文献

特開 昭55-106205 (J P, A)

1

## ① 特許請求の範囲

1 次の諸工程すなわち(1)0.6ミクロンより小さい平均粒径をもつ無機質固体の個々に分離した粒子の水性コロイド状分散液であつて化学的分散剤および(または)表面活性剤で合理的に安定状態に保持されているものの中で少なくとも1種の疎水性乳化重合性モノマーを乳化させる工程および(2)えられた乳化液を乳化重合条件に付して、該無機質固体の実質的にすべての粒子が該重合からえられる疎水性ポリマーで被覆されていて該無機質粒子の実質的にすべてが該疎水性ポリマーによつて相互に個々に分離した間隔をおいて離れている関係に保持されているところの1ミクロンより小さい平均粒径をもつ粒状物の安定な流動性の水性コロイド状分散液を製造する工程、からなることを特徴とする安定な流動性水性コロイド状分散液の製造法。

2 無機質固体の水性分散液が該固体を水溶性表面活性剤の水溶液と接触させることによつて製造されたものであり、そしてこれと同じ表面活性剤が無機質固体の水性分散液中に該モノマーを乳化させるために使用される特許請求の範囲第1項記

2

載の方法。

3 無機質固体が酸化鉄、2酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛または粘土である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 疎水性モノマーを乳化させるために水溶性表面活性剤を使用し、そして該表面活性剤が官能化オリゴマーのカリウム塩または脂肪酸の塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 モノマーがモノビニリデン芳香族モノマー、エチレン性不飽和カルボン酸のアルキルエステル、またはこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

6 連続水性相およびポリマー/無機質固体の分散相からなり、分散相の粒子の実質的部分が0.6ミクロンより小さい平均粒径をもつコロイド状無機質固体粒子を内部に分散させた疎水性ポリマーのマトリックスから構成されていて該無機質粒子の実質的にすべてが該疎水性ポリマーによつて相互に個々に分離した間隔をおいて離れている関係に保持されており、該ポリマー粒子分散相が1ミクロンより小さい平均粒径をもつ、ことを特徴とする安定な流動性水性コロイド状分散液。

7 無機質固体が磁性をもつものであり、分散液が磁性コロイドの特性を示す特許請求の範囲第6項記載の分散液。

8 無機質固体が酸化鉄、2酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛または粘土であり、固形分が無機質固体1~70重量%、マトリックスポリマー30~99重量%からなる特許請求の範囲第8項記載の分散液。

#### 発明の詳細な説明

本発明は無機物質の粒子を含むコロイド状の大きさの粒子およびそのような粒子を製造するために使用する重合法に関する。

集塊する傾向のある金属、金属酸化物、顔料、充てん剤および他の無機質粒子は、プラスチックへの電導性付与添加剤、電子写真的用途におけるトナー、および顔料入りペンキなどの広範囲の用途に使用するために、疎水性ポリマーで被覆またはカプセルすることが多い。通常はこのような粒子は、(1)この無機質固体を酸、酸と塩基との組合せ、アルコール、またはポリマー溶液で処理し、(2)処理した無機質固体の水性分散液中に付加重合性モノマーを分散させ、そして(3)えられた分散液を乳化重合条件に付す、ことによつて製造される。このような方法の実例は米国特許第4048136号、同第3383346号、同第3935340号、同第3544500号および同第3884871号に記載されている。不幸なことに、これらの方法は、高価な多段階法、アンカー剤、官能性添加物、および安定剤をしばしば必要とするという点で欠点がある。またこの重合粒子は粘稠ペーストまたは乾燥粉末として使用しなければならないことが多い。

一面において、本発明は(1)0.6ミクロンより小さい平均粒径をもつ無機質固体の個々に分離した粒子の水性コロイド状分散液であつて化学的分散剤および(または)表面活性剤で合理的に安定状態に保持されているものの中で疎水性乳化重合性モノマーを乳化させ、(2)えられた乳化液を乳化重合条件に付して該疎水性モノマーの水不溶性ポリマーのマトリックス中に該無機質固体粒子を分散させた1ミクロンより小さい平均粒径をもつ安定な流動性の水性コロイド状分散液を製造する、諸工程からなることを特徴とする改良法である。驚くべきことに、無機質固体粒子のポリマーマトリックス中への分散は、該粒子を乳化重合工程前に

ポリマー、酸、または他の通常のアンカー剤で予備処理することを必要としない乳化重合工程をもつ方法によつて達成される。また、無機質固体を分散させたコロイド状の大きさのポリマーマトリックス中で、該無機質固体は個々に分離した、実質的に非集塊の形状に保持される。以後、このコロイド状の大きさのマトリックスを“マトリックス粒状物”または“マトリックス粒子”と呼ぶ。このようにして、個々に分離した無機質固体粒子はポリマーで完全に被覆される。更に、この粒状物(コロイド状の大きさのポリマーマトリックス)の多くの粒子において、2個またはそれ以上の無機質粒子は間隔をおいて離れた関係にある。

別の面において、本発明は0.6ミクロンより小さい平均粒径をもつ無機質粒子が個々に分離した(非集塊状の)粒子として存在し、それぞれがポリマーマトリックスによつて包囲されているところの、上記のようにしてえられた1ミクロンより小さい平均粒径をもつコロイド状の大きさのマトリックス粒状物である。

本発明のマトリックス粒状物は磁性をもつコロイド状の大きさの粒状物を必要とする用途に特に有用である。このような用途の実例としては、(1)米国特許第4108767号に記載されているような水非混和性流体からの水混和性流体の分離、(2)米国特許第4089779号および同第4100208号に記載されているような清澄化、および(3)e.l.m.放射能の吸収、などがあげられる。このようなマトリックス粒状物はまた磁性ペンキ、電子写真用途におけるトナーとしての電気抵抗性バリアーおよび成形性磁性粉末、プラスチック用の電導性添加物、ペンキおよびインク配合物中の顔料、ならびに顔料芯のラテックスにおいても有用である。これらの粒状物はNature, Vol.270, pp259-261(1977年11月7日); Science, Vol.200, pp1074-1076(1978年6月2日)および米国特許第4157323号に記載されているような人間および動物の健康診断物質として、および米国特許第4157323号に記載されているような触媒として、適当に使用される。

本発明の実施に適当に使用する無機質固体はコロイド状粒子の形体の、すなわち一般に0.6ミクロンより小さい、好ましくは0.005~約0.4ミクロンの、最も好ましくは約0.005~約0.1ミクロンの

平均粒径をもつ無機質粒子である。これらの粒子は分散剤または表面活性剤で処理しなければ集塊を形成する傾向があるものである。水中に分散させた時、これらの無機質粒状物は放置すると集合または集塊する傾向がある。多くの場合、このような集塊の結果として、無機質粒子は水性分散液の低部区域に沈降する。これらの粒子は水および炭化水素に不溶であり、固体重量を基準として5重量%以上の炭化水素を吸着することはできない。

このような無機質固体の実例は無機顔料たとえば二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化マグネシウム、フライアツシュ、赤色酸化物、黄色酸化物、レモンクロム、およびコバルトブルー；チタン、銅、真鍮、金、およびステンレス鋼を包含する金属の粉末；炭酸塩類たとえば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム；リン酸塩類たとえばリン酸カルシウムおよびリン酸鉛；シリカおよびシリケートたとえば粘土およびガラスの粒子；クロム酸塩たとえばクロム酸塩；金属塩たとえば塩化銀；不活性充てん剤たとえばチタン酸塩およびタルク；フェライト；ならびにアルミニウム水和物である。特に興味があるのは金属および金属合金の粉末、たとえばアルミニウム、コバルト、鉄、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、パラジウム、銀、ルテニウム、白金、金、ロジウム、鉛およびこれらの金属の合金の粉末である。またこれらの金属の酸化物も興味があり、特に磁性酸化物たとえば鉄、ニッケル、コバルトまたはそれらの合金、ならびにその他の元素の酸化物たとえば二酸化チタンおよびシリカが興味がある。とりわけて興味があるのは好ましくは約0.2~約0.4ミクロンの範囲の平均粒径をもつ粒子の形状の二酸化チタン、好ましくは約0.005~約0.2ミクロンの平均粒径をもつ粒子の形状のシリカ、および米国特許第3981844号に記載されているような微粉碎の磁性粒子またはフェロ流体の形体の、好ましくは約0.005~約0.1ミクロンの範囲の平均粒径をもつ、式 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の磁性酸化鉄、である。

代表的には、このようなフェロ流体は金属およびその鉱石の粉碎に常用される方法によつて、たとえばグラインディングおよび電気分解によつて、あるいはまたは露法により、製造される磁性粒子の水性分散液である。両者の場合、化学的

分散剤および（または）表面活性剤を使用して該水性分散液を合理的に安定な状態に保持する。非磁性の無機質固体の同様なコロイド状分散液はコロイド状の金、炭酸カルシウム、二酸化チタンおよびシリカの製造に使用する常法技術によつて製造される。このような方法の実例は、“Inorganic Preparations”, Van Nostrand(1936) 中に A. King によつて、“Manual of Colloid Chemistry”, MacMillan(1922) 中に H. N. Holmesによつて、“Pigments”, Marcel-Dekker(1975) 中に R.R.Myersらによつて、および “Angew.Chem.” International Ed.Vol19., 190-196(1980) 中に R.R.Myersらによつて、記述されている。

本発明の実施例に使用する疎水性モノマーは基本的に水非混合性である。すなわち該モノマーはモノマー 5 g を水 100 g と混ぜたとき分離層を形成する。このような水非混和性モノマーは乳化重合条件下で重合して、通常は適当な表面活性剤の助けにより、安定な水性コロイド状分散液の形体で存在する水不溶性ポリマーを形成する。適当な疎水性モノマーの実例として、芳香族モノマーたとえばスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニルベンジルクロライド、およびビニルピリジン； $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸たとえばエチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレート；飽和カルボン酸の不飽和エステルたとえば酢酸ビニル、不飽和ハライドたとえば塩化ビニルおよび塩化ビニリデン；不飽和ニトリルたとえばアクリロニトリル；ジエン類たとえばブタジエンおよびイソプレン、などがあげられる。これらのモノマー類のなかでモノビニル芳香族たとえばスチレンおよびアルキルアクリレートたとえばブチルアクリレートが好ましい。

このような疎水性モノマーに加えて、比較的少量割合の、たとえば全モノマー成分を基準にして10重量%以下好ましくは5重量%以下の水溶性モノマーたとえばエチレン性不飽和カルボン酸またはその塩のような水溶性モノマーたとえばアクリル酸またはアクリル酸ナトリウム；メタアクリル酸、イタコン酸、およびマレイン酸；エチレン性不飽和カルボキザミドたとえばアクリルアミド；

ビニルピロリドン；ヒドロキシアルキルアクリレートおよびヒドロキシメタアクリレートたとえばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタアクリレート；不飽和酸のアミノアルキルエステルたとえば2-アミノエチルメタアクリレート；エポキシ官能性モノマーたとえばグリシジルメタアクリレート；不飽和酸のスルホアルキルエステルたとえば2-スルホエチルメタアクリレート；エチレン性不飽和第4級アンモニウム化合物たとえばビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、も使用できる。

然しながら、このような水溶性モノマーは生成ポリマーを水溶性にするに十分な量で使用しないことが臨界的である。本発明の実施に特に有効なモノマー処方では20~90重量%のスチレン、10~80重量%のアルキルアクリレートたとえばブチルアクリレートおよび0.01~2重量%の不飽和カルボン酸たとえばアクリル酸である。上記の重量%のすべては全モノマー類の重量を基準にしたものである。

本発明の実施において、無機質固体を水溶性表面活性剤または乳化剤と接触させて約5~約70重量%の無機質固体を含む分散液を形成させることによって無機質固体の水性コロイド分散液をはじめに製造するのが好ましい。代表的には、適当な表面活性剤または乳化剤には脂肪酸塩たとえばオレイン酸カリウム；アルキル硫酸金属塩たとえばナトリウムラウリルサルフェート；アルキルアールスルホン酸塩たとえばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム；ポリソープ類たとえばナトリウムポリアクリレートおよびメチルメタアクリレート/2-スルホエチルメタアクリレートコポリマーおよび他のスルホアルキルコポリマーのアルカリ金属塩；およびその他のアニオン性表面活性剤たとえばナトリウムスルホコハク酸のジヘキシルエステル；非イオン表面活性剤たとえばエチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレングリコールおよび（または）プロピレングリコールとの非イオン性縮合物；およびカチオン性表面活性剤たとえばアルキルアミンアニジンポリオキシエタノール、ならびに“Emulsion Polymerization”, Wiley and Sons, Chapter 7 (1975) 中にD.C.Blackleyによって記述されてい

る広範囲の種類のミセル発生物質および McCutcheson の “Detergents and Emulsifiers”, 1980 Annual, North American Edition, McCutcheon, Inc., Morristown, N.J.中に掲載されているその他の表面活性剤が包含される。また、適当な表面活性剤の中には表面活性ポリマー（しばしばポリソープと呼ばれる）すなわち米国特許第3965032号に記載されているものも包含される。適当な表面活性剤のうちで、アニオン性のものたとえばUniroyal Chemicalから販売されているPolywet系の種々のもののような官能化されたオリゴマー類のカリウム塩が好ましい。このような表面活性剤または乳化剤は水中で無機質固体の安定な分散を与えるに十分な量で使用される。好ましくは、このような表面活性剤は水性相を基準にして約0.2~約10重量%、最も好ましくは約1~約6重量%の濃度で使用される。無機質固体のこのような水性コロイド状分散液の特に望ましい製造法は米国特許第3826667号、同第3981844号、同第3843540号および “Industrial Engineering Production and Research Development”, Vol.19, 147-151(1980) に記載されている。

この無機質固体の水性分散液は次いで通常の混合合法によつて、たとえば分散液とモノマーとの両者をウォーリングブレンダー、ホモジナイザーまたは超音波ミキサーのような高剪断混合装置を通過させることによつて、水非混合性モノマーと混合して所望の乳化液を形成させる。別法として、そして好ましくは、該モノマーは重合期間中無機質固体の水性分散液に連続的に添加する。好都合には、該モノマーはモノマーの水性乳化液の形体にあり、この乳化液は水溶性モノマーおよび（または）前述の水溶性乳化剤によつて保持される。もう1つの別法として、無機質固体と水非混和性モノマーとの水性乳化液は実存するモノマーの水性乳化液にコロイド状の大きさの無機質粒子を添加することによつて製造することができる。このような場合、無機質固体の添加前または添加と同時に乳化液に追加の乳化剤を添加するのがしばしば望ましい。

無機質固体および水非混和性モノマーの乳化液中では、水性相は乳化液の連続相であるに十分な割合で存在する。無機質固体は所望の特性たとえ

ば磁性、顔料の性質をもつマトリックス粒状物を与えるに十分な割合で存在する。水非混和性モノマーは重合したとき無機質固体を包囲またはカプセルするに十分な割合で存在し、且つ乳化重合条件に付したとき水性コロイド状乳化液を与えるに十分な乳化剤および表面活性剤が存在する。好ましくは、乳化液は約0.1~25重量%の無機質固体、約1~30重量%のモノマーならびに残余量の水性相〔乳化剤(表面活性剤)、触媒などを含む〕を含有する。

本発明の実施に使用する乳化重合条件は、過酸素化合物、アゾ触媒または紫外線などのラジカル開始剤の存在下で行なわれる一般的にふつうのフリーラジカル型重合である。好ましくはこのような重合は約50~90℃の範囲の温度で水溶性過酸素化合物の存在下で行なう。乳化液は一般に重合期間中攪拌して適切な供給物移動を保持する。濃度は通常、全モノマーを基準にして約0.005~8重量%、好ましくは約0.01~5重量%の範囲にある。

適当な触媒の実例には無機過硫酸塩化合物たとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム；過硫酸物たとえば過酸化水素、*tert*-ブチルハイドロパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシドおよびジラウロイルパーオキシド；アゾ触媒たとえばアゾビスイソブチロニトリル；およびその他の普通のフリーラジカル発生化合物がある。また種々の形体のフリーラジカル発生放射手段たとえば紫外線放射、電子ビーム放射およびガンマ線放射も適している。別法として、レドックス触媒組成物を使用することもできる。この場合、重合温度は約25~80℃の範囲にある。レドックス触媒組成物の実例には上述の過酸素化合物、好ましくは過硫酸カリウムまたは*tert*-ブチルハイドロパーオキシド、および還元性成分たとえばメタ重亜硫酸ナトリウムおよびナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイトが包含される。種々の鎖転移剤たとえばドデシルメルカプタンのようなメルカプタン類；ジアルキルキサントゲンジサルファイド類；ジアリールジサルファイド類；およびBlackley, *supra* Chapter 8に掲載されているその他の鎖転移剤をここに述べたような濃度で使用することも適している。

乳化重合の後に、乳化重合物を重合容器から取

出すことができる。そして(1)乳化液をそのまま使用するか、(2)未反応モノマーおよび他の揮発性物質を除いて濃縮乳化液を形成させてから使用するか、または(3)通常的手段たとえば真空乾燥によって分散物の水性連続相からマトリックス粒状物を分離することができる。

次の実施例は本発明を説明するためのものであつて本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。他に特別の記載のない限り、すべての部

および%は重量基準である。

#### 実施例 1

第1表の脚注(2)に記載の方法によつて酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の水性分散液を製造する。

攪拌器、2個の添加ロートおよび凝縮器を備えた3つ口フラスコに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (200カウスおよび0.5ミクロン以下の平均粒径)の28.3%固体含量分散液507gおよび蒸留水203gからなる混合物を加える。次いでこの混合物を攪拌しながら窒素雰囲気下で90℃に加熱する。この90℃の温度において、モノマーの流れおよび水性表面活性剤の流れを別々に2個の添加ロートを通してフラスコに導入する。それぞれの流れを5.5~6.0ml/分の割合で90分間にわたつて導入する。モノマーの流れは64gのスチレン、16gのブチルアクリレートおよび3.0gの*tert*-ブチルハイドロパーオキシドからなる。水性の流れは80gの脱イオン水、1.25gの官能化オリゴマーのカリウム塩(Uniroyal ChemicalからPolywet KX-4なる商品名で市販されているもの)および2.0gのナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイトからなる。えられる反応混合物を攪拌し、窒素下で90℃において更に30分間保持する。えられる24.6%の固体ラテックスを真空蒸留で濃縮して重合状の且つ磁性をもつ粒子を分散させた29.7%固体含量のラテックスを得る。これらの粒子は狭い粒径分布および0.107ミクロンの平均粒径(ハイドロダイナミック・クロマトグラフ測定)をもつ。このラテックスは60gの適用磁場において安定を保ち、磁性コロイドに共通の性質を示す。たとえばこのような磁性コロイドは磁場を除くと直ちに脱磁化され、磁場を適用すると対象物を浮遊させる磁化性液である。“The Journal of Colloidal and Interfacial Science”, 70, 3(1977)中のE.A. Peetersonらによつて記載されたColloidsオシレ

## 11

一タ回路技術によるこのラテックスの磁化は135 Gaussであると推定される。

## 実施例 2

フェロ流体 A-05(200 Gauss, 25.7% 固体含量; Ferro-fluidics Corporation, Burlington, MA. より市販) 7 g、スルホコハク酸ナトリウムのジヘキシルエステルの10%水溶液 1 g、および水140 gの混合物を90%容量で操作する超音波プローブを2分間使用して水性分散液に転化させる。えられた分散物を0.1855 gの $\alpha$ -ブチルパーオキシドを含有するスチレン15 gに添加する。この分散液を窒素雰囲気下で攪拌しながら93°Cに加熱する。水 2 mlに溶解させたナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイトの0.05 gの部分をこの分散液に導入する。重合反応を2時間づつ10.3%の固体を含む水性コロイド状分散液を形成させる。えられたマトリックス粒状物を磁場に対して応答する水性分散液の形体で回収する。個々のマトリックス粒子の電子顕微鏡写真はこれらの粒子がフェロ流体の個々に分離した粒子を包囲するポリマーマトリックスをもっていることを示している。多くのマトリックス粒子は1個以上の個々に分離した磁性酸化鉄粒子を含んでいることが観察される。このマトリックス粒状物の平均粒径は約0.085 ミクロンである。

## 実施例 3

7.2%の固体を含むフェロ流体 A-01(50 Gauss) の40 gの部分を高速の実験室的遠心分離機上で17000rpmで6時間遠心分離する。沈降物(60%固体)の3.8 gの部分を遠心分離機から回収して、オレイン酸カリウム 5%を含有する水溶液15 gおよびナトリウムスルホコハク酸のジヘキシルエステル 4%を含有する水溶液3.2 g中に再分散させる。えられた分散液を脱イオン水230 gとまぜて超音波プローブを使用して攪拌する。この分散液に、25 gのスチレンおよび0.2 gの $\alpha$ -ブチルパーオキシドを加える。この分散液を窒素下で攪拌しながら90°Cの温度に加熱する。分散液は0.88%の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、0.3%のオレイン酸カリウム、0.04%のジヘキシルエステル、9.1%のスチレン、および0.76%の $\alpha$ -ブチルパーオキシドを含んでいる。この時点で、水 2 mlにとかした0.05 gのナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイトをこの分散液に導入して、重合反応を30分間進

## 12

行させる。その後、ポリマーマトリックス鉄粒子の9.4%固体のポリマーマトリックスラテックスを回収する。該マトリックス粒子の平均粒径は0.08 ミクロンである。

## 5 実施例 4.

実施例 2で製造した沈降物の3.8 gのサンプルをオレイン酸カリウムの 5%水溶液15 g中に分散させる。この分散液を脱イオン水220 gとまぜて超音波プローブで攪拌する。この分散液に25 gのスチレンおよび0.196 gの $\alpha$ -ブチルハイドロパーオキシドを加える。この分散液は0.9%の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、0.28%のオレイン酸塩、9.47%のスチレンおよび0.07%の $\alpha$ -ブチルパーオキシドを含んでいる。えられた分散液を窒素下で攪拌しながら90°Cに加熱し、そして0.05 gのナトリウムホルムアルデヒドハイドロサルファイトをこの分散液に加える。反応を30分間進行させる。えられたカプセル化鉄粒子のラテックスは7.4%の固体を含んでいる。ラウリル硫酸ナトリウム、ナトリウムジヘキシルスルホコハク酸塩、メチルメタアクリレート/2-スルホエチルメタアクリレート/アクリル酸 (67/6/27) ターポリマー、メチルメタアクリレート (80/20) コポリマー、メチルメタアクリレート/2-スルホニルメタアクリレート (85/15) コポリマーまたはこれらのうちの2種またはそれ以上の混合物をオレイン酸カリウムの代りに使用して上記の方法により類似の結果を得る。これらのポリマーにおいてカッコ内は個々のモノマーのモル%を表わす。

## 30 実施例 5

## I 無機質固体の分散液

下記の表のサンプルNo.11の磁性酸化鉄を除いて、第1表に記載の顔料を、Uniroyal Chemicalから“Polywet KX-4”なる商品名で市販されてにる官能化オリゴマーのカリウム塩の水溶液中に分散させることによって、数種の顔料分散液を製造する。磁性酸化鉄の分散液は下記の表の脚注(2)に従って製造する。分散は90%容量で操作する超音波プローブを各回5分間づつ3回使用して行なう。分散液を一夜放置し、コロイド状分散顔料を含む頂部層をデカンテーションして次の重合に供する。

## II 重合

上記の顔料分散液のそれぞれを次の乳化重合

法にかける。

第1表に記載の顔料分散液の1つ14.5g、脱イオン水150g、および1N-NaOH1.7gからなる混合物を、90%容量で操作する超音波プローブを4分間使用することによって製造する。5 5  
攪拌機、凝縮器、および2個の添加ロートを備える1ℓの3つ口フラスコに上記の混合物を入れる。この混合物を窒素下で加熱しながら90℃に加熱する。20gのスチレンと20gのブチルアクリレートとからなるモノマー流、および45g 10  
の脱イオン水と1.5gの水でPolywet KX-4

の40%溶液と1gの1N-NaOHと0.75gの過硫酸ナトリウムとからなる水性流を、それぞれ約2ml/分の割合で添加する。モノマーおよび水性流の添加が完了した後に、えられた混合物を窒素下で攪拌しながら90℃に40分間保持する。えられたラテックスを攪拌しながら真空下において未反応モノマーおよび水を除き、“マトリックス粒状物の分散液”とここに呼ぶラテックスを得る。

マトリックス粒状物の水性分散液の数種を第1表に示す。

第 1 表

サンプ ルNo.	顔料分散液							
	顔料(1)			分散剤(2)		モノマー(3)		
	種類	平均粒径 ( $\mu$ )	重量 %	種類	重量%	種類	モノマー の重量比	重量 %
1	TiO <sub>2</sub>	<0.45	2.3	KX-4	0.6	S/BA	1:1	15.7
2	TiO <sub>2</sub>	"	5.5	"	2.0	S/BA	1:1	18.4
3	TiO <sub>2</sub>	"	10.2	"	0.25	S/BA	1:1	17.0
4	TiO <sub>2</sub>	"	11.7	"	0.36	S/BA	1:1	7.8
5	CaCO <sub>3</sub>	<0.09	1.3	"	0.036	S/BA	1:1	12.7
6	ZnO	<0.11	5.6	"	0.50	S/BA	9:1	18.7
7	ZnO	"	13.6	"	0.64	S/BA	9:1	13.5
8	粘土	<0.38	6.5	"	0.70	S/BA	1:1	19.2
9	シリカ	<0.045	5.6	"	1.0	S/BA	1:1	18.7
10	シリカ	"	6.5	"	1.2	S/BA	1:1	12.9
11	磁性酸化鉄	<0.035	7.3	"	4.5	S/BA	4:1	8.1

サンプル No	乳化剤(4)		開始剤(5)		固体 %(6)	平均粒径 $\mu$ (7)
	種類	重量 %	種類	重量 %		
1	KX-4	0.43	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.29	17.8	{ 0.53 (0.114)
2	"	0.20	"	0.13	24.3	{ 0.65 (0.15)
3	"	0.78	"	0.16	28.1	{ 0.74 (0.12)
4	"	0.58	"	0.20	20.2	{ 0.68 (0.118)
5	"	0.30	"	0.20	14.0	0.42
6	"	0.48	"	0.16	23.8	0.38
7	"	0.35	"	0.11	27.2	0.31
8	"	0.23	"	0.12	25.0	0.85
9	"	0.20	"	0.07	23.5	0.12
10	"	0.06	"	0.05	19.5	0.116
11	"	0.01	TBHP	0.18	19.6	0.09

## 第1表の脚注

- (1) 電子顕微鏡で測定したミクロン( $\mu$ )単位の平均粒径。マトリックス粒状物の水性分散液の重量を基準にした顔料の重量%。
- (2) KX-4はUniroyal Chemicalより市販のPolywet KX-4。マトリックス粒状物の水性分散液の重量を基準にした分散剤の重量%。サンプルNo11の酸化鉄分散液の製造において、第2鉄塩と第1鉄塩との水溶液を $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ のモル比が $\sim 2:1$ に保持されるような量で混合する。磁性酸化鉄はpHが9~10に達するまで1N-NH<sub>4</sub>OHを迅速に添加して激しく攪拌することによって0~10℃で沈殿する。その直後に分散剤を沈殿酸化鉄含有水性媒質に攪拌しながら導入し、混合物を90℃で1時間加熱する。この期間中、混合物のpHが7.5に達するまで塩酸を加える。沈殿した酸化鉄粒子を脱イオン水で洗い、超音波プローブを使用することによって追加の分散剤を含む脱イオン水中に再分散させる。分散した酸化鉄の磁化はCollpitsオシレーター回路技術によって測定する。
- (3) S=スチレン、BA=ブチルアクリレート。マトリックス粒状物の水性分散液の重量を基準にしたモノマーの重量%。
- (4) KX-4はこの表の脚注(2)中のものと同じ。マトリックス粒状物の水性分散液の重量を基準にした乳化剤の重量%。
- (5) TBHP=t-ブチルヒドロパーオキシド。マトリックス粒状物の水性分散剤を基準にした開始剤の重量%。
- (6) マトリックス粒状物の水性分散液をメチレンクロライド/ドライアイス浴中で凍結させ、これを1mmHgで36時間乾燥することによって測定した固体%。この固体(マトリックス粒状物)を次いで秤量し、この秤量した固体をマトリックス粒状物の水性分散液の重量で割って固体%を求める。乾燥したマトリックス粒状物を125℃で圧縮成形してディスク(直径2.54cm、厚さ1.27cm)を作る。
- (7) ハイドロダイナミック・クロマトグラフによって測定した平均粒径。サンプルNo1~4



はそれぞれの型の直径が分離して示される双峰系を表わす。

#### 実施例 6

ウオーリングブレンダーを使用して、0.2~0.4  
ミクロンの範囲の平均粒径をもつ2酸化チタンの  
150gの部分のエタノール化アルキルグアニジン  
アミン錯体 (American Cyanamidから Aerosol  
C-61なる商品名で市販) の0.3gを含む脱イオ  
ン水350g中に分散させる。えられた分散液を次  
いで水中Polywet KX-4の40%溶液15gを含む  
脱イオン水240gと混合して一緒にする。

この分散液 (471g) を、脱イオン水248g、水  
中Polywet KX-4の40%溶液4g、1N-  
NaOH3gおよび (カルボキシメチルアミノ) ビ  
ス (エチレンニトリロ) 四酢酸のペンタナトリウ  
ム塩の水中1%溶液0.8gとまぜる。えられた混  
合物を、攪拌機、2個の添加ロートおよび凝縮器  
を備えた3つ口フラスコに入れる。この混合物を

5 攪拌して窒素下で90℃に加熱する。この温度にお  
いて、(1)40gのスチレンと40gのブチルアクリレ  
ートとからなるモノマー流および(2)80gの脱イオ  
ン水、10gの水中Polywet KX-4の40%溶液、  
2.2gの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ および9gの1N-NaOHからな  
る水性流を、それぞれ~2ml/分の導入速度でこ  
のフラスコに導入する。モノマー流および水性流  
の添加が完了した後に、えられた混合物を窒素下  
10 で攪拌しながら更に30分間90℃に保持する。19.4  
%の固体を含む生成ラテックスを真空により濃縮  
して55%の固体含量の分散液を得る。このものは  
双峰分散液であつて、1つの型は0.65ミクロンの  
平均粒径をもち他の型は0.11ミクロンの平均粒径  
15 をもつ。

このラテックスからすぐれた不透明性を示す被  
覆を製造する。